

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-252286

(P2002-252286A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

H 0 1 L 21/8242

H 0 1 L 21/316

X 5 F 0 5 8

21/316

27/10

6 5 1

5 F 0 8 3

27/108

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-400661(P2001-400661)

(22) 出願日 平成13年12月28日(2001.12.28)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 0 0 3 1 6 5

(32) 優先日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 鄭 正 喜

大韓民国ソウル特別市東大門区祭基1洞

120-139番地

(72) 発明者 朴 仁 成

大韓民国ソウル特別市瑞草区瑞草3洞1509

-1番地 三星アパート102棟501号

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

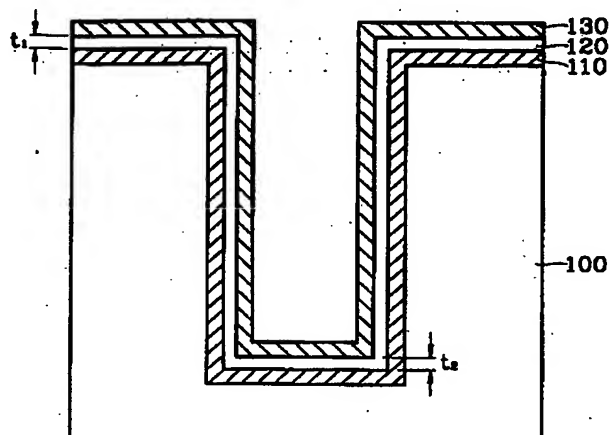
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンタル酸化膜を有する半導体キャパシタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 タンタル酸化膜を誘電膜とする半導体キャパシタを提供する。

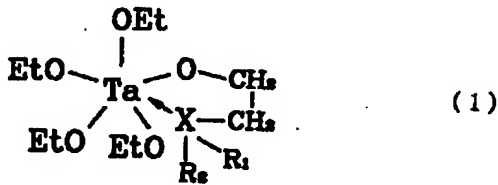
【解決手段】 下部電極110、タンタル原子と配位結合する原子又は原子団を含むタンタル前駆体及びオゾンガスをソースガスとして前記下部電極上に化学気相蒸着したタンタル酸化膜120及び上部電極130を含んで構成される。これにより、従来に比べて塗布性に優れたタンタル酸化膜を有する半導体キャパシタの形成が可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下部電極と、次の化学式 1 で表されるタンタル原子と配位結合する原子又は原子団 X を含むタンタル前駆体及びオゾンガスをソースとして前記下部電極上に化学気相蒸着したタンタル酸化膜と、

【化 1】



(ここで、式中、R₁、R₂は各々独立にアルキル基であり、XはN、S、O又はC=Oの中から選択されたいずれか一つである) 上部電極とを含む半導体キャパシタ。

【請求項 2】 前記 R₁、R₂は各々独立に C₁乃至 C₄アルキル基の中から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 3】 前記 R₁、R₂は各々メチル基であり、前記 X は N であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 4】 前記下部電極はポリシリコン、貴金属又は導電性金属窒化物の中から選択された一つ以上の材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 5】 前記貴金属は Ru、Ir 又は Pt であることを特徴とする請求項 4 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 6】 前記導電性金属窒化物は TiN、Ta₂N₃又は WN であることを特徴とする請求項 4 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 7】 前記上部電極はポリシリコン、貴金属又は導電性金属窒化物の中から選択された一つ以上の材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体キャパシタ。

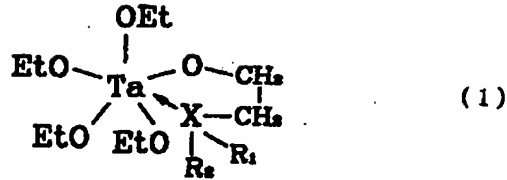
【請求項 8】 前記貴金属は Ru、Ir 又は Pt であることを特徴とする請求項 7 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 9】 前記導電性金属窒化物は TiN、Ta₂N₃又は WN であることを特徴とする請求項 7 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 10】 前記タンタル酸化膜は約 100～600℃の温度で蒸着されたことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 11】 半導体基板上に下部電極を形成する段階と、前記下部電極上に次の化学式 1 で表されるタンタル原子と配位結合した原子又は原子団 X とを含むタンタル前駆体とオゾンガスを蒸着してタンタル酸化膜を形成する段階と、

【化 2】



(ここで、式中、R₁、R₂は各々独立にアルキル基であり、XはN、S、O又はC=Oの中から選択されたいずれか一つである)

10 前記タンタル酸化膜上に上部電極を形成する段階とを含む半導体キャパシタの形成方法。

【請求項 12】 前記タンタル酸化膜を形成する段階は、前記下部電極上に前記タンタル前駆体、前記オゾンガス及びパージガスを順次注入することを特徴とする請求項 11 に記載の半導体キャパシタの形成方法。

【請求項 13】 前記タンタル酸化膜を形成する段階前に、

前記下部電極上に酸素を含有するタンタル前駆体を化学気相蒸着して前記下部電極表面上にタンタル前処理膜を形成する段階とをさらに含むことを特徴とする請求項 11 に記載の半導体キャパシタの形成方法。

【請求項 14】 前記タンタル前駆体は Ta(OCH₂H₅)₅又は Ta(OCH₃)₅であることを特徴とする請求項 13 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 15】 前記下部電極はポリシリコン、貴金属又は導電性金属窒化物の中から選択された一つ以上の材料を含むことを特徴とする請求項 11 に記載の半導体キャパシタ。

【請求項 16】 前記パージガスはアルゴン又は窒素ガスであることを特徴とする請求項 12 に記載の半導体キャパシタの形成方法。

【請求項 17】 前記 R₁、R₂は各々メチル基であり、前記 X は N であることを特徴とする請求項 11 に記載の半導体キャパシタの形成方法。

【請求項 18】 前記 R₁、R₂は各々独立に C₁乃至 C₄アルキル基の中から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項 11 に記載の半導体キャパシタの形成方法。

【請求項 19】 前記貴金属は Ru、Ir 又は Pt であることを特徴とする請求項 15 に記載の半導体キャパシタの形成方法。

【請求項 20】 前記導電性金属窒化物は TiN、Ta₂N₃又は WN であることを特徴とする請求項 15 に記載の半導体キャパシタの形成方法。

【請求項 21】 前記タンタル酸化膜は約 100～600℃の温度で蒸着されることを特徴とする請求項 11 に記載の半導体キャパシタの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50 【発明の属する技術分野】 本発明は半導体キャパシタに

係り、より詳しくは誘電膜としてタンタル酸化膜を採用した半導体キャパシタ及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体メモリ素子の集積度が高まることにより、狭い空間で高静電容量を確保するために高誘電率を有する誘電膜の使用が要求されている。高誘電率を有する代表的な誘電膜としてタンタル酸化膜 (Ta_2O_5) が挙げられる。

【0003】しかし、タンタル酸化膜は高誘電率を有する反面、従来、キャパシタの下部電極として使用されていたポリシリコンと反応しやすいという問題点を有している。例えば、タンタル酸化膜の形成過程又はタンタル酸化膜の形成後に熱処理過程でポリシリコンが酸化する問題点がそれである。

【0004】こうした問題点を解決するための方法として、相対的に酸化されにくい物質、例えば Pt, Ru, Ir 等の貴金属や TiN 等の導電性金属窒化物を使用して下部電極を形成する方法がある。しかし、貴金属又は導電性金属窒化物を下部電極として使用する場合には、別の問題点が発生する。これを具体的に調べれば次の通りである。

【0005】従来の方法による前記タンタル酸化膜は、PET (pentaethoxide tantalum)、 $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 TaCl_5 等をタンタルソースとし、酸素ソースとして O_2 、 H_2O 、 H_2O_2 、 N_2O 等を使用し、酸素雰囲気中で化学気相蒸着して形成される。しかし、こうしたソースガスの組合せは、下部電極の酸化によりタンタル酸化膜の塗布性に非常に悪影響を及ぼす。一例として、Ru を下部電極として使用する場合、Ru 表面が酸素ソースにより酸化して RuO_2 を生成し、タンタル酸化膜の形成を妨害する。こうした現象は、特にアスペクト比が大きいシリンダ型又はコンケーブ (concave) 型キャパシタの誘電膜としてタンタル酸化膜を使用する場合に著しく発生する。これにより、シリンダ型開口部の下部の Ru 電極上にはタンタル酸化膜が蒸着しない反面、上部にはタンタル酸化膜が厚く蒸着してタンタル酸化膜の塗布性が非常に悪くなる。

【0006】

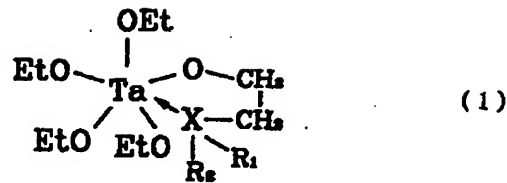
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高いアスペクト比を有するキャパシタにおいて、下部電極の酸化を抑制して、均一な厚さのタンタル酸化膜を有する半導体キャパシタ及びその形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は下部電極、次の化学式 1 で表されるタンタル原子と配位結合する原子又は原子団 X を含むタンタル前駆体及びオゾンガスをソースガスとして前記下部電極上に化学気相蒸着したタンタル酸化膜と、

【0008】

【化 3】



【0009】(ここで、式中、 R_1 、 R_2 は各々独立にアルキル基であり、Et はエチル基であり、X は N, S, O 又は $\text{C}=\text{O}$ の中から選択されたいずれか一つである) 上部電極とを含む半導体キャパシタを提供する。

【0010】また、前記目的を達成するために、本発明は、半導体基板上に下部電極を形成する段階と、前記下部電極上に、前記化学式 1 で表されるタンタル原子と配位結合した原子及び原子団を含むタンタル前駆体とオゾンガスを蒸着してタンタル酸化膜を形成する段階と、及び前記タンタル酸化膜上に上部電極を形成する段階とを含む半導体キャパシタの形成方法を提供する。

【0011】

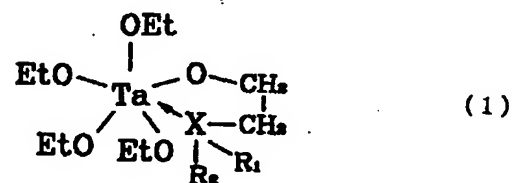
【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳細に説明する。以下の図面で同一参照符号は同一要素を指称する。

【0012】図 1 は本発明により形成されたシリンダ型キャパシタの構造を示すものである。図 1 を参照すれば、前記シリンダ型キャパシタは、半導体基板 (図示せず) 上にシリンダ型にパターンニングされた TEOS 膜 100 と、前記 TEOS 膜 100 との屈曲に沿って下部電極 110、タンタル酸化膜 120 及び上部電極 130 とが順次積層した構造である。前記下部電極としては、ポリシリコン、Ru、Pt 及び Ir 等の貴金属、及び TiN、 Ta_3N_5 及び WN 等の窒化膜が使用される。勿論、前記単一金属の窒化膜だけではなく、(Ti, Ta)N のように固溶体形態の窒化膜も下部電極として使用可能である。また、前述した材料より成る膜が二つ以上積層した複合膜が使用できる。

【0013】本発明で、前記タンタル酸化膜は、次の化学式 1 で表されるモノマー性のタンタル前駆体及びオゾンガスをソースガスとして化学気相蒸着して形成される。

【0014】

【化 4】



【0015】ここで、式中、X は非共有電子対を有し、Ta 金属と配位結合する特性を有し、N, S, O または $\text{C}=\text{O}$ が適当である。また、 R_1 、 R_2 は各々独立にアル

キル基で、C₁乃至C₄アルキル基のうちから選択される。

【0016】また、本発明で用いられるタンタル酸化膜の蒸着のための酸素ソースとしてはオゾンガスが使用される。前記オゾンガスは、O₂、H₂O、N₂Oとは違って、400℃以下の低温でもタンタル酸化膜の形成用の酸化剤として容易に使用できる。

【0017】前記化学気相蒸着法は、通常の熱化学気相蒸着法又は原子層蒸着方法により実施できる。前記原子層蒸着方法は、熱化学気相蒸着法がタンタル前駆体とオゾンガスとを蒸着チャンバ内へ同時に流す反面、タンタル前駆体とオゾンガスとをチャンバ内へ順次導入する（流入させる）ことによりタンタル酸化膜を蒸着させる方法である。

【0018】前記本発明の原子層蒸着方法は次の過程により実施される。まず、下部電極110が形成された半導体基板を蒸着チャンバ内に載置する。次いで、前記蒸着チャンバ内へ前記化学式1で表されるタンタル前駆体を導入して、タンタル前駆体を半導体基板のRu電極110の表面に化学的又は物理的吸着させる。前記タンタル前駆体は、バブラ（bubbling）方式又はLDS（liquid delivery system）方式によって供給される。前記吸着が完了し一定時間が経過した後、前記蒸着チャンバ内へ窒素又はアルゴン等の不活性パージガスを導入し、吸着したタンタル前駆体以外の蒸着チャンバ内に残留するタンタル前駆体を除去する。一定時間経過後、パージガスの導入を中断し、前記蒸着チャンバ内へオゾンガスを導入させる。導入されたオゾンガスは、吸着した前記タンタル前駆体と反応してタンタル酸化膜を形成する。以後、前記蒸着チャンバ内を窒素又はアルゴン等の不活性ガスでパージさせた後、再び、タンタル前駆体導入→パージガス導入→オゾンガス導入→パージガス導入のサイクルを反復して、所望厚さのタンタル酸化膜120を形成する。

【0019】ここで、前記蒸着過程のタンタル前駆体の導入量は1～2000sccmが適当である。前記パージガスは窒素又はアルゴンを使用し、導入量は1～20

00sccmが適当である。前記オゾンガスの導入量は1～2000sccmが適当である。前記蒸着チャンバの温度は100～600℃の温度範囲に維持されることが望ましく、蒸着チャンバの圧力は0.1～30torrに保たれることが望ましい。

【0020】下部電極110の形成後、タンタル酸化膜120の形成前に、タンタル酸化膜の形成を容易にするため、前記化学式1のタンタル前駆体の導入及びパージを数回実施することにより、タンタル前処理膜（図示せず）を形成する過程を追加できる。この場合、前記タンタル前駆体だけでも下部電極上に薄膜のタンタル酸化膜を形成できるが、この膜は酸素雰囲気中で下部電極の酸化を最小化し、または抑制して段差塗布性の優れたタンタル酸化膜を形成できるという効果を有する。

【0021】以上の過程を経て形成された誘電膜120上に、上部電極130を形成する。前記上部電極は、ポリシリコン、Ru、Pt及びIr等の貴金属、及びTiN、Ta₂N及びWN等の窒化膜から形成される。勿論、前記単一金属の窒化膜だけではなく、（Ti、Ta）Nのように固溶体状の窒化膜も上部電極として使用可能である。また、前述した材料より成る膜が二つ以上積層した複合膜も使用されうる。

【0022】

【実施例】（実施例1）アスペクト比が約15であるシリンド型Ru下部電極上に、TAT-DMAE（Tetraethoxy Tantalum-Dimethyl Amino Ethoxide）をタンタル前駆体とし、O₃を酸素ソースとして、タンタル誘電膜を形成した。誘電膜形成は、タンタル前駆体導入→パージ→O₃導入→パージを一サイクルとした原子層蒸着方法で行った。この際、チャンバ温度は250℃、300℃、350℃及び400℃に維持した。前記各温度で蒸着したタンタル酸化膜の上部厚さ（図1のt₁）及び下部厚さ（図1のt₂）を測定して、表1に示す。

【0023】

【表1】

区分	250℃	300℃	350℃	400℃
t ₁ (Å)	240	103	233	244
t ₂ (Å)	220	102	207	228

【0024】表1に示されるように、温度により蒸着した膜の厚さは異なるが、上部及び下部において、ほぼ均一な厚さのタンタル酸化膜を得られることが分かる。

【0025】（比較例1）本発明との比較のため、タンタル前駆体としてPETを、酸素ソースとしてH₂OとO₂を各々使用して、350℃の温度で原子層蒸着方法によってタンタル酸化膜を形成した。図2A及び図2Bに、前記各々の酸素ソースでタンタル酸化膜を形成した

場合の基板断面を、SEMで撮影した写真に基づいて概略的に示す。H₂Oが酸素ソースの場合、図2Aに示されるように、開口部140の上部にはタンタル酸化膜120が形成されているが、開口部140の下部にはタンタル酸化膜が形成されなかった。これは、開口部の下部においてRu膜110の表面酸化によるRuO₂（110'）によりタンタル酸化膜120の形成が妨害を受けるためと考えられる。図2Bに示されるように、O₂を

酸素ソースとして使用した場合には、開口部140全体にかけてタンタル酸化膜が形成しなかった。

【0026】（比較例2）タンタル前駆体としてPETを使用し、酸素ソースとしてO₃を使用して、250℃、300℃、350℃及び400℃の温度で原子層蒸着方法によりタンタル酸化膜を形成した。

【0027】この場合は、先に比較例1のH₂Oを酸素ソースとして使用した場合と類似した態様を示した。これを、図2Aを参照して説明すれば、各温度でシリンダ型開口部140の上部にタンタル酸化膜120が形成されたが、下部にはタンタル酸化膜が形成されず、蒸着温度が増加することによりタンタル酸化膜120が形成される深さ（図2Aのh）が増加する傾向を示す。表2に、300℃及び350℃で形成されたタンタル酸化膜120の上部及び下部厚さ（図1のt₁、t₂）とタンタル酸化膜120が形成された深さ（図2Aのh）との測定値を示す。

【0028】

【表2】

区分	300℃	350℃
t ₁ (Å)	549	456
t ₂ (Å)	~0	~0
h (Å)	3000	6700

【0029】以下では、化学式1で表される本発明のタンタル前駆体が異なるタンタル前駆体、例えばPETに比べて優れた塗布性を有する理由を、分子構造に起因する立体障害の観点から、平衡蒸気圧及び吸着係数βを通じて説明する。

【0030】図3に、PETとTAT-DMAEの温度による平衡蒸気圧を示す。示された全温度区間で、TAT-DMAEの平衡蒸気圧がPETの平衡蒸気圧に比べて高いことが分かる。従って、同一温度ではTAT-DMAEの平衡蒸気圧がPETの平衡蒸気圧に比べてずっと高くなる。本発明の実施の形態では、タンタル前駆体ソースガスをPETの場合約140℃の温度で、TAT-DMAEの場合120℃の温度で供給したので、この場合にも平衡蒸気圧がTAT-DMAEの場合が約2倍程度高くなる。平衡蒸気圧が高いことは気相で存在する分子数が多いことを意味するため、TAT-DMAEの場合に蒸着チャンバ内へ供給されるタンタルソースガスの量が多く、シリンダ型開口部の下部に直接供給される分子の数も多くなる。従って、本発明の前駆体として使用されるTAT-DMAEは、従来のPETに比べて塗布性が優れたタンタル酸化膜が形成できる。

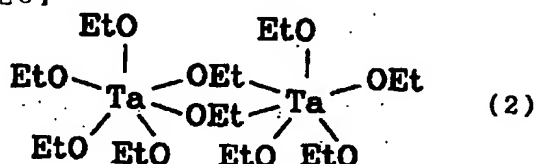
【0031】このような蒸気圧の差は立体効果により説明できる。1989年米国化学学会Chem. Rev. で発表されたブラドリ（Bradley）の論文“Metal Alkoxides as Precursors

for Electronic and Ceramic Materials”は、嵩が小さいアルコキシドの場合、嵩が大きい場合より、アルコキシドグループのブリッジによりダイマー、トリマー等のオリゴマーを形成する傾向があるので、これによりアルコキシドの蒸気圧に大きい影響を及ぼすと報告している。

【0032】これにより解釈すれば、PETの酸素原子は周囲のタンタル原子と共有結合することにより、配位数を増やす傾向を有しているために、液体状態で次の化学式2で表される分子構造を有しやすい。

【0033】

【化5】

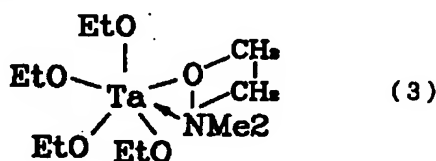


【0034】（ただし、式中、Etはエチル基を示す。）

一方、TAT-DMAEの場合、酸素と共有結合している窒素原子がTa原子と配位結合しているので、液状でもモノマー形態で存在し、次の化学式3で表わされる。

【0035】

【化6】



【0036】（ただし、式中、Etはエチル基を、Meはメチル基を示す。）

従って、PETは、本発明のTAT-DMAE前駆体に比べて熱的安定性が高く、揮発するためには、分子間結合を切る、多くのエネルギーを消費して低蒸気圧となる。

【0037】一方、前駆体の塗布性に影響を及ぼす他の因子としては吸着係数βが考えられる。日本応用物理学会誌38巻（pp. 2205-2209）に掲載されたKawaharaの論文“Conformal Step Coverage of (Ba, Sr) TiO₃ Films Prepared by Liquid Source CVD Using Ti(t-BuO)₂(DPM)₂”は、Ti(t-BuO)₂(DPM)₂前駆体を使用した場合に、Ti(DPM)₂前駆体を使用した場合と比べて、形成された(Ba, Sr)TiO₃薄膜の段差塗布性が優れていると報告している。前記論文で使用されたTi(t-BuO)₂(DPM)₂の吸着係数は約0.02であり、Ti(DPM)₂の吸着係数

は約0.1なので、吸着係数が低い場合、塗布性が優れた薄膜が得られる。

【0038】これに関連して、李シウ等が第6回韓国半導体学術大会で発表した“Chemical Vapor deposition Precursors for (Ba, Sr) TiO₃ Films”という論文を見れば、Tiの蒸着は表面反応を律速段階として行われ、高塗布性はTiの表面移動により達成されるとしている。

【0039】従って、これを総合して見れば、吸着係数が低いTi前駆体の場合に表面移動が容易なので、塗布性が高い薄膜を製造するのに望ましいという結論に至る。前駆体の立体障害の観点から見れば、一般に嵩の小さい前駆体が、嵩が大きい前駆体より吸着係数が大きいので、本発明のTAT-DMAE前駆体がPETより吸着係数が小さいと推測でき、これによりTAT-DMAEの塗布性が優れるということを説明できる。

【0040】図4は気相のタンタル前駆体がRu下部電極110上に吸着する機構を模式的に示すものである。示されるように、タンタル前駆体が前記Ru電極110により形成される開口部の下部に到達する機構は、開口部140上部からの表面移動1又は開口部140下部への直接伝達2によるものである。従って、図2A又は図3に示されるように、Ru下部電極110の下部でRuが酸化する現象を防止するためには、供給されたタンタル前駆体が前述した表面拡散又は直接伝達によって下部電極110全体に均一に吸着、塗布されなければならない。このためには、基板に吸着した前駆体の表面移動が

容易でなければならず、蒸気圧が高いので供給される前駆体の量が多くなければならない。こうした点で、本発明のTAT-DMAE等の前駆体は従来の前駆体であるPET等と比べて蒸気圧が高く、表面移動に優れるので、塗布性が優れるタンタル酸化膜の形成を可能にすると見られる。

【0041】

【発明の効果】本発明によると、タンタル原子と配位結合した原子又は原子団を有するタンタル前駆体を使用し、オゾンガスを酸素ソースとして使用することにより、従来に比べて塗布性が優れるタンタル酸化膜を有する半導体キャパシタの形成が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例によるシリンダ型キャパシタを示す図面である。

【図2】 各々本発明の一比較例として、H₂O（図2A）及びO₂（図2B）を酸素ソースとして、タンタル酸化膜を形成した場合の基板断面を、SEMで撮影した写真を基礎として概略的に示す図面である。

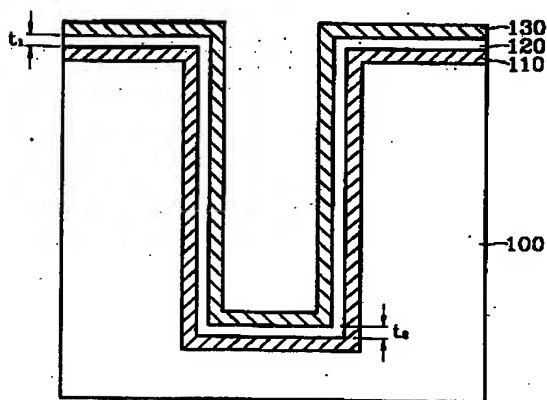
【図3】 PETと本発明に係るTAT-DMAE前駆体の温度による平衡蒸気圧を示すグラフである。

【図4】 本発明に係る気相のタンタル前駆体がRu下部電極上に吸着する機構を模式的に示す図面である。

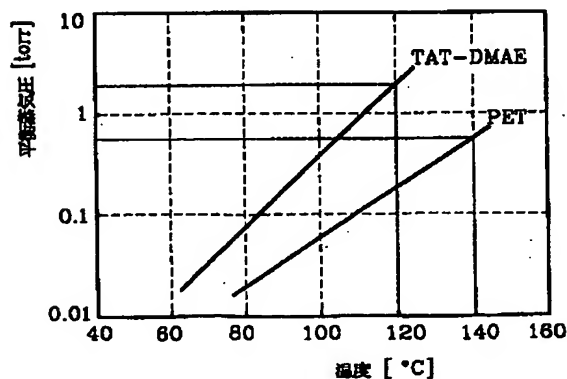
【符号の説明】

100：TEOS膜
110：下部電極
120：タンタル酸化膜
130：上部電極

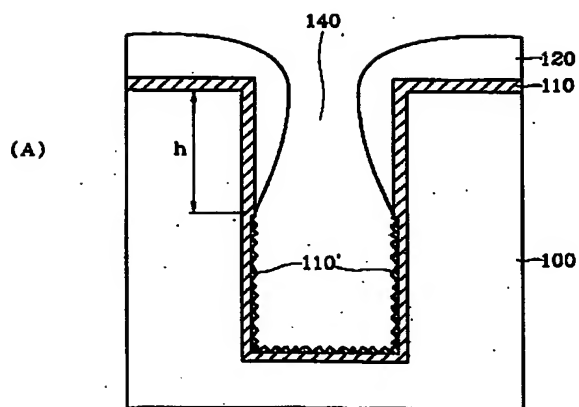
【図1】



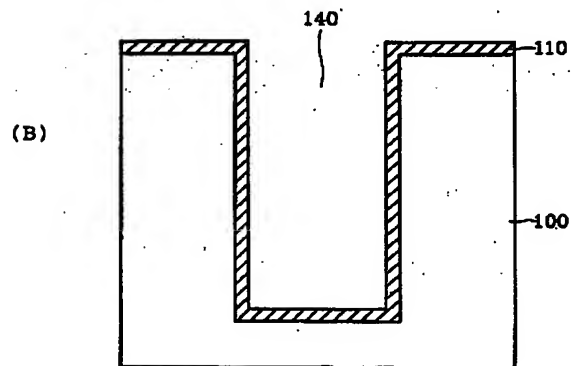
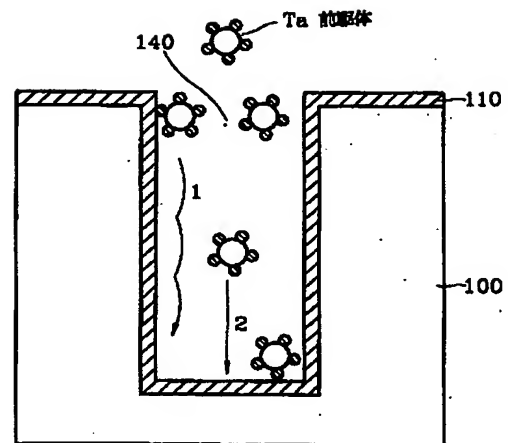
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 呂 宰 縣
大韓民国仁川広域市富平区富開洞496-2
番地 住公1団地アパート108棟803号

Fターム(参考) 5F058 BA11 BC03 BF06 BF27 BF29
5F083 AD21 GA09 JA06 JA14 JA38
JA39 JA40 PR21 PR22